



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **IMAI, Genji**

Serial No.: **09/976,279**

Filed: **October 15, 2001**

For: **NEGATIVE PHOTORESISTIVE RESIN COMPOSITION, NEGATIVE PHOTORESISTIVE DRY FILM AND METHOD OF FORMING PATTERN**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Date: February 8, 2002

Sir:

The benefit of the filing date **October 16, 2000** of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2000-315647, filed October 16, 2000

In support of this claim, the requisite certified copies of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully Submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP


Donald W. Hanson *Reg. No. 32,878*
Attorney for Applicant
Reg. No. 27,133

DWH/srb

Atty. Docket No. **011382**
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年10月16日

出願番号
Application Number:

特願2000-315647

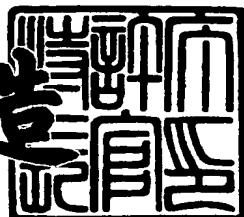
出願人
Applicant(s):

関西ペイント株式会社

2001年11月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3097878

【書類名】 特許願

【整理番号】 10205

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05K

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号

関西ペイント株式会社内

【氏名】 今井 玄児

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代表者】 白岩 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000550

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

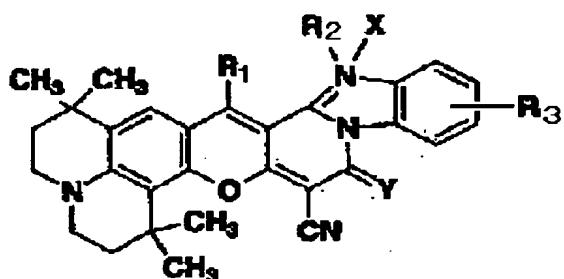
【発明の名称】 ネガ型感光性樹脂組成物、ネガ型感光性ドライフィルム、
その組成物を使用して得られる材料及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 光照射により架橋しうる感光基を有する光硬化性樹脂、
 (B) 光酸発生剤及び (C) 波長500nm以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮合化合物を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物

【請求項2】 ベンゾピラン環縮合化合物が、下記一般式(1)

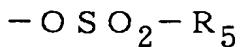
【化1】



(ただし、R1は水素原子、ハロゲン基、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基又はカルボン酸エステル基を、R2はアルキル基を、R3は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、スルホキシ基又はハロゲン基を、Xは一価の酸残基を、YはNH基又はOを表すものとする。)

であることを特徴とする請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項3】 上記ネガ型感光性樹脂組成物に(D)有機酸エ斯特ル(a)及び/又は架橋炭素環骨格を有し、該架橋炭素環上に水酸基とその水酸基が結合している炭素原子の隣接位の炭素原子に下記一般式(2)



(式中、R₅は脂肪族基、多環芳香族基又は複素環基を示す)で表されるスルホナート基を有する架橋炭素環化合物(b)の光酸増殖剤を配合してなることを特徴とする請求項1又は2に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項4】 上記ネガ型感光性樹脂組成物を水又は有機溶剤の媒体に分散もしくは溶解させてなることをなることを特徴とする請求項1~3の少なくとも1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項5】 支持フィルム層の表面に請求項1~4の少なくとも1項に記載のネガ型感光性樹脂組成物から形成されるネガ型感光性樹脂層を積層してなることを特徴とするネガ型感光性ドライフィルム。

【請求項6】 上記ネガ型感光性樹脂組成物又はネガ型感光性ドライフィルムを使用して得られる材料。

【請求項7】 下記工程

(1) 上記ネガ型感光性樹脂組成物又はネガ型感光性ドライフィルムにより、必要に応じてネガ型感光性ドライフィルムの支持フィルム層を剥離してネガ型感光性樹脂被膜を形成する工程、

(2) 所望のパターンが得られるように可視光線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させる工程、

(3) 次いで、ネガ型感光性ドライフィルムの支持フィルム層を剥離していない場合は剥離した後、未照射部のネガ型感光性樹脂被膜を現像処理してレジストパターン被膜を形成する

工程を含むことを特徴するパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なネガ型感光性樹脂組成物、ネガ型感光性ドライフィルム、その組成物を使用して得られる材料及びパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】 従来、ネガ型感光性樹脂組成物は無公害、省資源、省エネルギー、高生産効率等の面で優れた特色を持つことから、塗料、

インキ、接着剤として多方面に使用されている。該感光性樹脂組成物は、例えば回路板、プラスチック、木材、金属、紙、ガラス、繊維等を素材とする用途に適用されている。

ネガ型感光性樹脂組成物は、露光部と未露光部に生じる溶解度の違いを利用してしたものであるが、従来、露光に使用される可視光線の発光スペクトルの波長は、例えば、488 nm、532 nm等の活性光線が一般的に使用されている。このような活性光線を使用した場合に、樹脂層の感光性が充分でないためにシャープなパターンが形成できないといった問題があった。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記した問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の波長500 nm以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮合化合物を光増感剤として使用することにより、上記した問題点を解消することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、(A) 光照射により架橋しうる感光基を有する光硬化性樹脂、ポジ型感光性樹脂、(B) 光酸発生剤及び(C) 波長500 nm以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮合化合物を含むことを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。

【0004】

また、支持フィルム層の表面に上記のネガ型感光性樹脂組成物から形成されるネガ型感光性樹脂層を積層してなることを特徴とするネガ型感光性ドライフィルム。

【0005】

そしてネガ型感光性樹脂組成物又はネガ型感光性ドライフィルムを使用して得られる材料。

【0006】

更に、(1) 上記ネガ型感光性樹脂組成物又はネガ型感光性ドライフィルムにより、必要に応じてネガ型感光性ドライフィルムの支持フィルム層を剥離してネガ型感光性樹脂被膜を形成する工程、

(2) 所望のパターンが得られるように可視光線をマスクを介して照射もしくは

直接に照射させる工程、

(3) 次いで、ネガ型感光性ドライフィルムの支持フィルム層を剥離していない場合は剥離した後、未照射部のネガ型感光性樹脂被膜を現像処理してレジストパターン被膜を形成する 工程を含むことを特徴するパターン形成方法 に関する。

【0007】

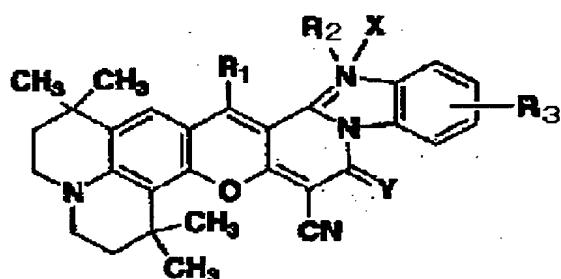
【発明の実施の形態】 本発明のネガ型感光性樹脂組成物について以下に述べる。

【0008】

本発明樹脂組成物は、(A) 光照射により架橋しうる感光基を有する光硬化性樹脂、(B) 光酸発生剤及び(C) 下記一般式(1)

【0009】

【化2】



【0010】

(ただし、R1は水素原子、ハロゲン基、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基又はカルボン酸エステル基を、R2はアルキル基を、R3は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、スルホキシ基又はハロゲン基を、Xは一価の酸残基を、YはNH基又はOを表すものとする。)

で表される波長500nm以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラーン環縮合化合物を含むものである。

本発明で使用するネガ型感光性樹脂組成物は、一般的に使用されている光照射により架橋しうる感光基を有する光硬化性樹脂であれば特に限定されるものでは

ない。

【0011】

上記した光硬化性樹脂としては、光酸発生剤から発生する酸を触媒として、重合反応、エーテル化反応、ピナコール転移、シラノール脱水反応、分子内脱水縮合反応、加水分解縮合反応等の反応により硬化（不溶化）する化合物を使用することができます。該化合物としては、例えば、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル型エポキシ化合物類、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ジシクロペニタジエンジオキサイド、エポキシシクロヘキセンカルボン酸エチレングリコールジエステル、1,3-ビス[2-(3(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプチル)エチル)-テトラメチルジシロキサン](J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. 28,479,1990参照)等の脂環型エポキシ化合物類、ブチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパンジ(1-プロペニル)メチルエーテル、トリメチロールプロパンジ(1-プロペニル)ブチルエーテル、トリメチロールプロパンジ(1-プロペニル)オクチルエーテル、トリメチロールプロパンジ(1-プロペニル)フェニルエーテル、トリメチロールプロパンジ(1-プロペニル)エーテルアセテート、トリメチロールプロパンジ(1-プロペニル)エーテルアクリレート、トリメチロールプロパンジ(1-プロペニル)N-ブチルカーボネート等のビニルエーテル化合物類(J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. 34,2051,1996参照)、ドデシルアレン(DA)、ジエチレングリコールジアレン(DEGA)、トリエチレングリコールジアレン(TEGA)、1-テトラヒドロフルフリルアレンエーテル(THFA)、N-ヘキシロキシ-1,2-プロパジエン(HA)、1,4-ジ-N-ブトキシ-1,2-ブタジエン(DBB)、1,4-ジエトキシ-1,2-ブタジエン、N-ヘキシルプロパジルエーテル(HPE)等のアルコキシアレン化合物類(J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. 33,2493,1995参照)、3-エチル-3-フェノキシメチル-オキセタン、フェノキシメチルオキセタン、メトキシメチルオキセタン、3-メチル-3-メトキシメチル-オキセタン等のオキセタン化合物類(

J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. 33, 1807, 1995参照)、2-プロピリデン-4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン、2(プロピリデン)-4-メチル-1, 3-ジオキソラン、3, 9-ジチリデン-2, 4, 8, 10-テトラオキサピロ[5.5]ウンデカン等のケテンアセタール化合物類(J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. 34, 3091, 1996参照)、1-フェニル-4-エチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタン等のビシクロオルソエステル化合物類(J. Polym. Sci. : Polym. Lett. Ed. 23, 359, 1985参照)、プロピオラクトン、ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -カプリロラクトン、 γ -ラウリロラクトン、クマリン等のラクトン化合物類、メトキシ- α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物類、ビニルカルバゾール等の複素環ビニル化合物類、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメラミン等のメラミン化合物類、P-ビニルフェノールとP-ビニルベンジルアセテートとの共重合体、トリメチロールベンゼン、トリ(アセトキシカルボニルメチル)ベンゼン等のその他の芳香族化合物類等を挙げることができる。これらの化合物は酸のプロトンにより硬化するものであればポリマー構造を有していても構わない。

【0012】

更に、光酸発生剤から発生する触媒により硬化する上記した樹脂以外に、必要に応じて、従来から公知のアクリル系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ゴム、ウレタン樹脂等を配合することができる。

また、光酸発生剤は、露光により酸を発生する化合物であり、この発生した酸を触媒として、上記した化合物を硬化させるものである。このものとしては、上記した条件を満たすものであれば、一般に使用されている光酸発生剤を使用することができる。具体的には、例えば、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、セレニウム塩等のオニウム塩類、鉄-アレン錯体類、シラノール-金属キレート錯体類、トリアジン化合物類、ジアジドナフトキノン化合物類、スルホン酸エステル類、スルホン酸イミドエステル類等を使用することができる。また、上記した以外に特開平7-146552号公報、特願平9-289218号

に記載の光酸発生剤も使用することができる。

【0013】

また、具体的には、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、フェニル（p-アニシル）ヨードニウム、ビス（m-ニトロフェニル）ヨードニウム、ビス（p-クロロフェニル）ヨードニウムなどのヨードニウムのクロリド、ブロミドあるいはホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアルセネート塩などのヨードニウム塩およびトリアリールスルホニウム塩、トリアリールホスホニウム塩、鉄アレン錯体、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、o-ニトロベンジルトシレート、2, 5-ジニトロベンジルトシレート、N-トシリフタル酸イミド、 α -シアノベンジリデンツルアミン、p-ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネートなどのスルホン酸エステル、イミドスルホネート、ジアルキル-4-ヒドロキシスルホニウム塩、シラノールアルミニウム錯体を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、また2種類以上混合してもかまわない。

具体的には、商品名として例えば、サイラキュアUVI-6970、サイラキュアUVI-6974、サイラキュアUVI-6990、サイラキュアUVI-6950（以上、米国ユニオンカーバイド社製、商品名）、イルガキュア261（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名）、SP-150、SP-170（以上、旭電化工業株式会社製、商品名）、CG-24-61（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名）、DAICAT-11（ダイセル化学工業社製、商品名）、CI-2734、CI-2758、CI-2855（以上、日本曹達社製、商品名）、PI-2074（ローヌプラン社製、ペンタフルオロフェニルボレートトルイルクミルヨードニウム塩）、FFC509（3M社製）、BBI102（ミドリ化学社製）などが挙げられる。

【0014】

上記光酸発生剤の配合割合は、樹脂成分100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。該配合量が0.01重量部未満ではその効果がなくて好ましくなく、10重量部を越えると硬化性が劣り、又コスト的にも高価なものとなって好ましくない。

【0015】

本発明で使用する光増感剤（C）は、上記した一般式（1）で表されるベンゾピラン環縮合化合物である。

【0016】

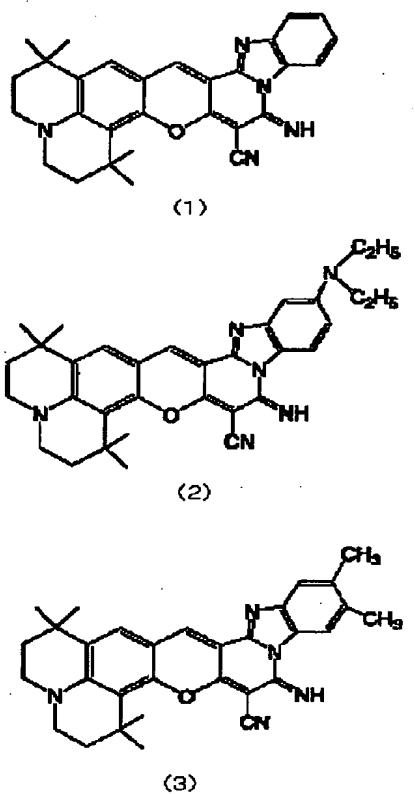
一般式（1）において、R₁は水素原子、ハロゲン基、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、又はエチルカルボキシル基、ブチルカルボキシル基、オクチルカルボキシル基、4-ブチルフェニルカルボキシル基、4-ヘキシルシクロヘキシカルボキシル基などのカルボン酸エステル基を表す。R₂はメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基などのアルキル基を、R₃はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、シアノ基、トリフルオロメチル基又はスルホキシ基を表す。XはCH₃SO₄、C₂H₅SO₄、p-CH₃C₆H₄SO₃、Br、I、BF₄、PF₆、ClO₄、(C₆H₅)₃BC₄H₉を始めとする一価の酸残基を、また、YはNH基またはOを表す。ただし、nは0又は1から選ばれる整数であって、nが0のときはR₄もXも存在しない。

【0017】

上記した光増感剤（C）としては、例えば、
下記化合物

【0018】

【化3】



【0019】

等が挙げられる。

【0020】

また、本発明において、上記した光増感剤（C）以外に、必要に応じてその他の光増感色素を配合してもよく、例えば、フェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、メロシアニン系、ケトクマリン系、フマリン系、ボレート系等の色素が挙げられる。ボレート系光増感色素としては、例えば特開平5-241338号公報、特開平7-5685号公報及び特開平7-225474号公報等に挙げられたものを使用することができる。

光増感剤（C）の配合割合は、樹脂（A）及び光酸発生剤（B）100重量部に対して約0.1～10重量部、特に約0.3～5重量部の範囲で含有するこ

とが好ましい。

【0021】

本発明において、上記した以外に光酸増殖剤（D）を必要に応じて配合することができる。

【0022】

該光酸増殖剤（D）としては、有機酸エステル（a）及び/又は架橋炭素環骨格を有し、該架橋炭素環上に水酸基とその水酸基が結合している炭素原子の隣接位の炭素原子に下記一般式（2）



（式中、 R_5 は脂肪族基、多環芳香族基又は複素環基を示す）で表されるスルホナート基を有する架橋炭素環化合物（b）のものである。

【0023】

これらの光酸増殖剤（D）は、光酸発生剤（C）と組合せて用いることにより、光を照射すると、その光酸発生剤から酸が遊離し、この酸が酸増殖剤を分解し、そしてこの分解により生成した遊離酸が酸増殖剤を分解して遊離酸を生成する。このようにして、光の照射により、それに含まれる酸増殖剤が連鎖的に分解し、多数の遊離酸分子を生成させるものである。

【0024】

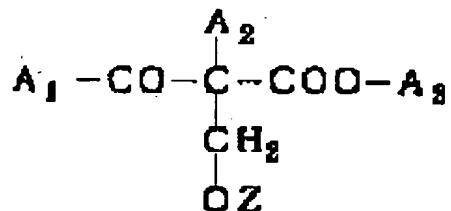
有機酸エステル（a）は、比較的強い酸の残基で置換された化合物であって、光酸発生剤の存在下で容易に脱離して新たに酸を発生する化合物である。すなわち、光酸発生剤の酸によって分解し、再び酸（以下、一般式で ZOH と記す。）を発生する。一反応で1つ以上の酸が増えており、反応の進行に伴って加速的に酸濃度が増加することにより、飛躍的に感光速度が向上する光重合性組成物を得ることができる。この発生する酸の強度は酸解離定数（ pK_a ）として3以下であり、さらに2以下であることが好ましい。これよりも弱い酸であれば、酸触媒による脱離反応を引き起こすことができない。このような酸触媒に用いられる酸としては、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、フェニルホスホン酸などを挙げることができる。

【0025】

本発明における酸増殖剤(C)の第1の具体例としては、一般式(3)で表される有機酸エステル化合物を挙げることができる。

【0026】

【化4】

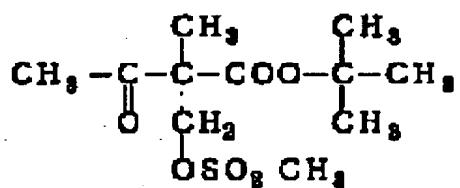
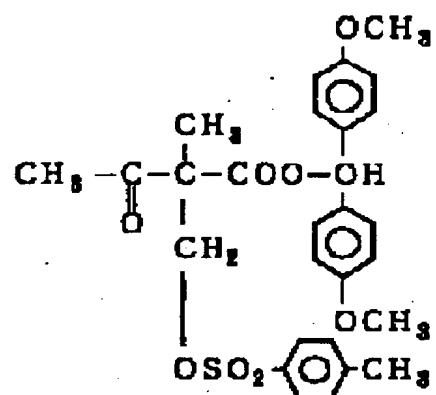
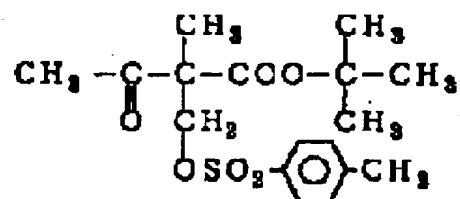


【0027】

(式中、A1は炭素原子数が1から6までのアルキル基またはアリール基を示し、A2は炭素原子数が1から6までのアルキル基を示し、A3はビス(p-アルコキシフェニル)メチル基、2-アルキル-2-プロピル基、2-アリール-2-プロピル基、シクロヘキシリル基またはテトラヒドロピラニル基を示し、ZはpKaが3以下であるZOHで表される酸の残基を示す。)これらの化合物に酸が作用すると、エステル基が分解してカルボン酸となり、これらさらに脱カルボン酸を起こすことによって酸(ZOH)が脱離するものであり、具体的な化合物の例を以下に示す。

【0028】

【化5】

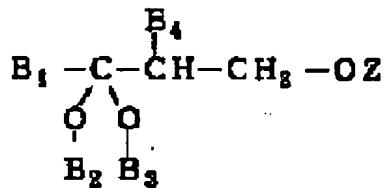


【0029】

第2の具体例としては、一般式(4)で表されるアセタールまたはケタール基をもつ有機酸エステルを挙げることができる。

【0030】

【化6】



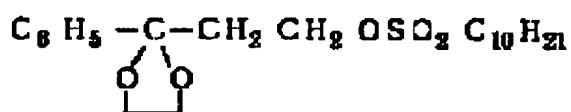
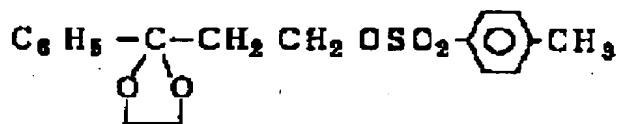
【0031】

(式中、ZはpK_aが3以下であるZOHで表される酸の残基を示し、B₁は水素原子、アルキル基あるいはアリール基であり、B₂およびB₃はメチル基あるいはエチル基または両者でエチレンまたはプロピレン基を形成するものであり、B₄は水素原子またはメチル基を示す。)

これらの化合物は酸の作用でアセタールあるいはケタールが分解してβ-アルデヒドあるいはケトンとなり、これからZOHが容易に脱離する。具体的な化合物の例を以下に示す。

【0032】

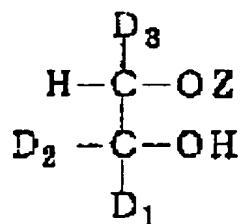
【化7】



第3の具体例は、一般式(5)で表される有機酸エステルを挙げることができ
る。

【0033】

【化8】

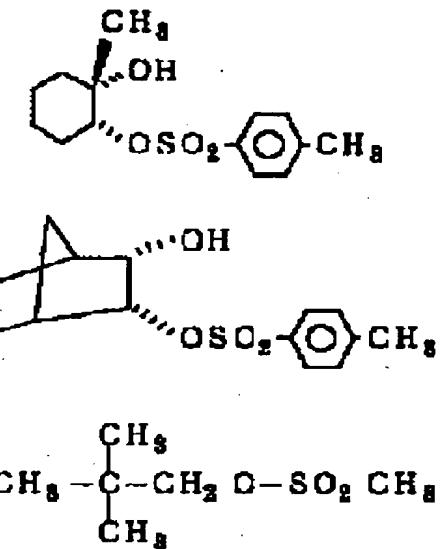


(式中、ZはpK_aが3以下であるZOHで表される酸の残基を示し、D1、
D3は炭素原子数が1から6までのアルキル基または双方が脂環状構造を形成す
るアルキレンあるいは置換アルキレン残基を示し、D2は水素原子、炭素原子数
が1から6までのアルキル基またはアリール基を示す。)

これらの化合物は、酸触媒によって水酸基が脱離してカルボカチオンを形成
し、水素移動をしてからZOHが発生するものと推定される。具体的な化合物の
例を以下に示す。

【0034】

【化9】

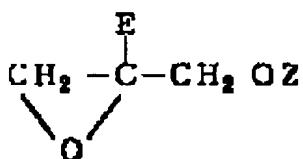


【0035】

第4の具体例は、一般式(6)で表されるエポキシ環を有する有機酸エステルを挙げることができる。

【0036】

【化10】



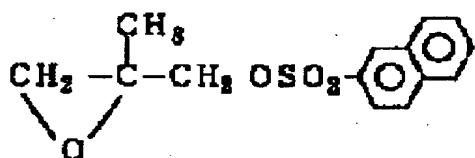
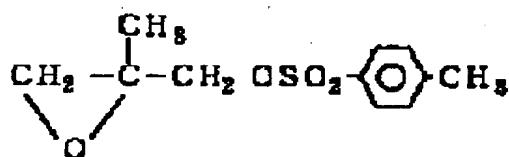
【0037】

(式中、ZはpKaが3以下であるZOHで表される酸の残基を示し、Fは炭素原子数が1から6までのアルキル基またはフェニル基を示す。)

これらの化合物に酸が作用するとエポキシ環の開環が起こり、β-炭素にカチオンが形成され、水素移動の結果として有機酸が発生するものと推定される。具体的な化合物の例を以下に示す。

【0038】

【化11】



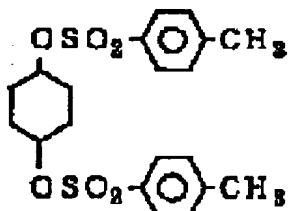
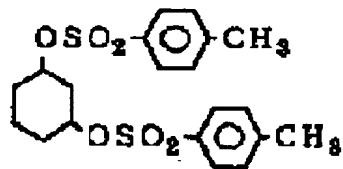
これらの化合物は酸が作用しない限り室温で安定に存在する。これらの化合物が酸触媒の存在下で分解するためには一定の酸強度が必要となるが、 pK_a で3以下であり、さらに好ましくは2以下であることが好ましい。3を越える pK_a 、すなわち、3を越える弱い酸であれば、酸増殖剤の反応を引き起こすことができない。

【0039】

その他の化合物としては、シス-3-(*p*-トルエンスルホニルオキシ)-2-ピナノール(1)、多官能のものとしては

【0040】

【化12】



【0041】

などが挙げられる。これらの化合物を2種以上混合して使用しても一向に差し支えない。

【0042】

架橋炭素環化合物(b)は、架橋炭素環骨格を有し、該架橋炭素環上に水酸基とその水酸基が結合している炭素原子の隣接位の炭素原子に下記一般式(2)



(式中、 R_5 は脂肪族基、多環芳香族基又は複素環基を示す)で表されるスルホナート基を有する架橋炭素環化合物(b)のものである。

【0043】

本発明の化合物は、酸増殖剤として作用し、酸触媒反応によって分解して再び酸($\text{R}_5\text{SO}_3\text{H}$)を発生する。一回の反応で1つの酸が増えて、反応の進行に伴って加速的に反応が進む。発生した酸自体が自己分解を誘起するために、ここで発生する酸の強度は酸解離定数、 pK_a 、として3以下、とくに、2以下であることが望ましい。これより弱い酸であれば、自己分解を引き起こすことができない。このような反応によって遊離される酸($\text{R}_5\text{SO}_3\text{H}$)として、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンタансルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸、カンファースルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、2,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-ブロモベンゼンスルホン酸、p-ニトロベンゼンスルホン酸、2-チオフェンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸などをあげることができる。

【0044】

該酸増殖剤は、加熱により連鎖的に分解させることができる。

【0045】

該酸増殖剤は、架橋炭素環骨格構造を有することを特徴とする。このようなものには、複数の炭素環、通常、2~6、好ましくは2~3の炭素環を有する架橋

炭素環が包含される。また、この架橋炭素環には、置換基、例えば、メチル基やエチル基、プロピル基等の炭素数1~6、好ましくは1~3の低級く、また、二重結合等の不飽和結合を有していてもよい。このような架橋炭素環は、その分子内に架橋結合が存在し、分子が剛直化されたものであり、熱安定性の向上した酸増殖剤を与える。

【0046】

本発明の化合物は、その架橋炭素環上に、水酸基と、その水酸基が結合している炭素原子の隣接位の炭素原子に下記一般式(2)で表されるスルホナート基を有する。



前記式において、 R_5 は脂肪族基、多環芳香族基又は複素環基を示す。脂肪族基には、鎖状又は環状(架橋炭素環状を含む)のアルキル基及びアルケニル基が包含される。脂肪族基の炭素数は、通常、1~12、好ましくは1~8である。多環芳香族基には、ナフチル基やビフェニル基、ナフチルメチル基等が包含される。複素環基は、単環又は多環構造のものであることができ、その複素環基には、従来公知の各種の複素環化合物から誘導されるものが包含される。前記脂肪族基、多環芳香族基及び複素環基は、ハロゲン、炭化水素オキシ基、アミノ基、置換アミノ基等の置換基を有していてもよい。前記脂肪族基及び多環芳香族基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アシル、ヘキシル、ビニル、プロピレン、アリル、シクロヘキシル、シクロオクチル、ビシクロ炭化水素基、トリシクロ炭化水素基、ナフチル、ナフチルメチル、ビフェニル及びそれらの置換体が挙げられる。前記複素環基としては、各種の複素環化合物、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ベンゾフラン、チオナフテン、インドール、カルバゾール等の1つのヘテロ原子を含む五員環化合物とその縮合環化合物、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール等の2つのヘテロ原子を含む五員環化合物とその縮合環化合物、ピラン、ピロン、クマリン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン等の1つのヘテロ原子を含む六員環化合物とその縮合環化合物、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、フタルジン等の2つのヘテロ原子

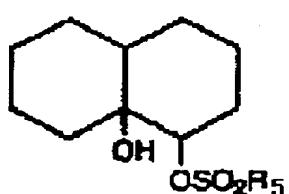
を含む六員環化合物とその縮合環化合物等から誘導された各種のものが挙げられる。

【0047】

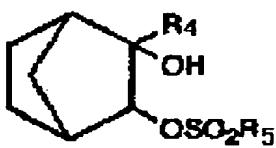
好ましい酸増殖剤を与える化合物の構造例を以下に示す。

【0048】

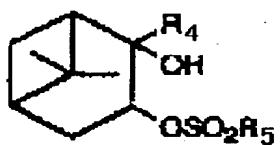
【化13】



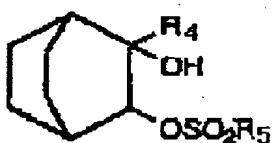
(a)



(a)



(b)



(d)

【0049】

前記式において、 R_5 は前記と同じ意味を有し、 R_4 は水素原子、脂肪族基又は芳香族基を示す。脂肪族基には、鎖状又は環状（架橋環状を含む）のアルキル基又はアルケニル基が含まれ、芳香族基には、アリール基やアリールアルキル基が含まれる。それらの脂肪族基及び芳香族基はハロゲン原子やアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基等の置換基を有していてもよい。

【0050】

前記脂肪族基の炭素数は1～12、好ましくは1～8である。芳香族基は、單環又は多環構造であることができる。 R_4 は脂肪族基又は芳香族基であるのが好ましい。

【0051】

前記ビシクロ化合物（デカリン）（a）は、その1、6位に架橋結合を有し、

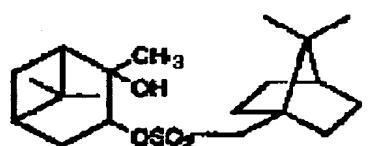
また、ビシクロ化合物（b）はその1, 3位に架橋結合を有し、ビシクロ化合物（c）、（d）はその1, 4位に架橋結合を有する。従って、これらのビシクロ化合物において、そのシクロヘキサン環のコンホーメーション変化は高度に抑制され、その環構造は剛直性を示す。

【0052】

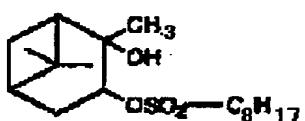
好ましい酸増殖剤の具体例を以下に示す。

【0053】

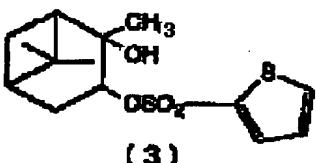
【化14】



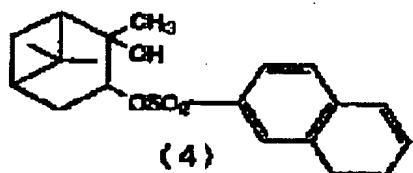
(1)



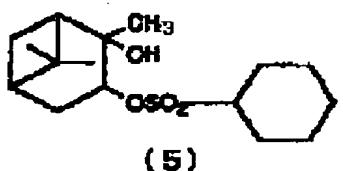
(2)



(3)



(4)



(5)

【0054】

さらに、本発明の組成物には、必要に応じて、流動性調節剤、可塑剤、染料、顔料等の着色剤等を添加してもよい。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物には、必要に応じて、密着促進剤類、ハイドロキノン、2、6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、N,N-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等の重合禁止剤類、ゴム、ビニル重合体、不飽和基含有ビニル重合体等の有機樹脂微粒子、着色顔料、体质顔料等の各種顔料類、酸化コバルト等の金属酸化物類、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、トリクロレジルホスフェート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の可塑剤、ハジキ防止剤、流動性調整剤等を含有することができる。

上記した密着促進剤類としては、基板に対する被膜の密着性を向上させるために配合するものであって、例えば、テトラゾール、1-フェニルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、5-アミノ-1-メチルテトラゾール、5-アミノ-2-フェニルテトラゾール、5-メルカプト-1-フェニルテトラゾール、5-メルカプト-1-メチルテトラゾール、5-メチルチオテトラゾール、5-クロロ-1-フェニル-1H-テトラゾール等のトラゾール類を挙げることができる。

【0055】

上記した光増感剤以外に従来から公知の光増感色素を使用することができる。このものとしては、例えば、チオキサンテン系、キサンテン系、ケトン系、チオピリリウム塩系、ベーススチリル系、メロシアニン系、3-置換クマリン系、3.4-置換クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系、フェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、メロシアニン系、ケトクマリン系、フマリン系、ボレート系等の色素が挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。ボレート系光増感色素としては、例えば、特開平5-241338号公報、特開平7-5685号公報及び特開平7-225474号公報等に記載のものが挙げられる。

【0056】

本発明組成物は、例えば、有機溶剤系ネガ型感光性樹脂組成物、水性ネガ型感光性樹脂組成物等の液状レジスト感光性樹脂組成物；ネガ型感光性ドライフィルムの感光性ドライフィルムとして使用することができる。

【0057】

上記したネガ型感光性樹脂組成物の有機溶剤型のものとしては、上記したネガ型感光性樹脂組成物を有機溶剤（ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類、芳香族炭化水素類、アルコール類、ハロゲン化炭化水素類など）に溶解もしくは分散して得られるものである。

また、このものを基材に塗装する方法としては、例えば、ローラー、ロールコーダー、スピンドルコーダー、カーテンロールコーダー、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷、スピンドル塗装等の手段により塗布することができる。

【0058】

次いで、必要に応じてセッティングした後、乾燥することによりレジスト被膜を得ることができる。

【0059】

水性ネガ型感光性樹脂組成物は、上記したネガ型感光性樹脂組成物を水に溶解もしくは分散することによって得られる。水性ネガ型感光性樹脂組成物の水溶化又は水分散化は、ネガ型感光性樹脂組成物中のカルボキシル基又はアミノ基をアルカリ又は酸（中和剤）で中和することによって行われる。

【0060】

また、このものを基材に塗装する方法としては、例えば、ローラー、ロールコーダー、スピンドルコーダー、カーテンロールコーダー、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷、スピンドル塗装等の手段により塗布することができる。

【0061】

次いで、必要に応じてセッティングした後、乾燥することによりレジスト被膜を得ることができる。

【0062】

有機溶剤系もしくは水性ネガ型感光性樹脂組成物を基材上に塗装して得られたネガ型感光性被膜は、必要に応じてセッティング等を行って、約50～130℃の範囲の温度で乾燥を行うことによりネガ型感光性被膜を形成することができる。次いで、所望のレジスト被膜（画像）が得られるように光線で直接感光させ未露光部分の被膜を現像液で現像処理して除去する。

【0063】

本発明で使用できる光源としては、従来から使用されているもの、例えば超高压、高圧、中圧、低圧の水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯、タンゲステン灯、太陽光等の各光源により得られる光源を紫外カットフィルターによりカットした可視領域の光線や、可視領域に発振線を持つ各種レーザー等が使用できる。高出力で安定なレーザー光源として、アルゴンレーザー、あるいはYAGレーザーの第二高調波(532nm)が好ましい。

上記した現像処理としては、ネガ型感光性樹脂組成物が、アニオン性の場合にはアルカリ現像処理がおこなわれ、また、カチオン性の場合には酸現像処理がおこなわれる。

ネガ型感光性ドライフィルムは、例えば、上記したネガ型感光性樹脂組成物をポリエチレンテレフタレート等の剥離紙に塗装し、乾燥を行って水や有機溶剤を揮発させ、もしくは加熱硬化させたものを使用することができる。このものを使用するときは、剥離紙を剥離して使用する。

本発明のネガ型可視光感光性樹脂組成物は、一般に用いられている公知の感光性材料、例えば、塗料、インキ、接着剤、レジスト材、刷版材（平板や凸版用製版材、オフセット印刷用PS板等）、情報記録材料、レリーフ像作製材料等幅広い用途への使用が可能である。

液状現像処理は、例えば、現像液を約10～80℃、好ましくは約15～50℃の液温度で約1分間～60分間、好ましくは約2分間～30分間吹き付けや浸漬することにより被膜形成用樹脂層にパターンを形成させることができる。

【0064】

該液状現像処理は、例えば、被膜形成用樹脂中に酸性基を含有させた場合にはアルカリ性現像液が使用でき、被膜形成用樹脂中に塩基性基を含有させた場合には酸性現像液が使用でき、樹脂中に親水性基を含有させた場合には水現像液が使用でき、また被膜形成用樹脂が有機溶剤に溶解（もしくは分散）するものは有機溶剤現像液を使用することができる。

アルカリ性現像液としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、

モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アンモニア、苛性ソーダー、苛性カリ、メタ珪酸ソーダー、メタ珪酸カリ、炭酸ソーダー、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の水性液が挙げられる。

酸性現像液としては、例えば、ギ酸、クロトン酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、塩酸、硫酸、硝酸、磷酸等の水性液が挙げられる。

有機溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの炭化水素系、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルビニルエーテル、ジオキサン、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ジエチレングルコールモノエチルエーテル等のエーテル系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系、ピリジン、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のその他の溶剤等が挙げられる。

【0065】

本発明は、下記工程

- (1) 上記ネガ型感光性樹脂組成物又はネガ型感光性ドライフィルムにより、必要に応じてネガ型感光性ドライフィルムの支持フィルム層を剥離してネガ型感光性樹脂被膜を形成する工程、
- (2) 所望のパターンが得られるように可視光線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させる工程、
- (3) 次いで、ネガ型感光性ドライフィルムの支持フィルム層を剥離していない場合は剥離した後、未照射部のネガ型感光性樹脂被膜を現像処理してレジストパターン被膜を形成する。

工程を含むパターン形成方法に関する。

また、該感光材料は可視光で露光し硬化させる前の材料表面に予めカバーコート層を設けておくことができる。このカバーコート層は空気中の酸素を遮断して露光によって発生したラジカルが酸素によって失活するのを防止し、露光による感光材料の硬化を円滑に進めるために形成されるものである。

【0066】

このカバーコート層としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル樹脂等の樹脂フィルム（膜厚約 $1 \sim 70 \mu\text{m}$ ）を塗装被膜表面に被せることにより、またポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物、ポリビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルピロリドン、フルラン等の水溶性多糖類ポリマー類、塩基性基、酸性基又は塩基を含有する、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂等の水性樹脂類を水に溶解もしくは分散した水性液を塗装被膜表面に塗装（乾燥膜厚約 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ ）、乾燥することによりカバーコート層を形成することができる。このカバーコート層は感光材料表面を露光した後、現像処理される前に取り除くことが好ましい。この水溶性多糖類ポリマーや水性樹脂のカバーコート層は、例えばこれらの樹脂を溶解もしくは分散する水、酸性水溶液、塩基性水溶液等の溶媒により取り除くことができる。

本発明において、感エネルギー線被膜層としてドライレジストフィルムを使用する場合には、支持フィルム層（剥離紙）及び感エネルギー線被膜層を積層してなるドライレジストフィルムを目的とする素材表面と該ドライレジストフィルムの感エネルギー線被膜層が接するように貼り付けた後、支持フィルム層を樹脂層から剥離し、次いで本発明の（2）、（3）の工程を行うことにより、又は支持フィルム層及び感エネルギー線被膜層を積層してなるドライレジストフィルムを目的とする素材表面と該ドライレジストフィルムの感エネルギー線被膜層が接するように貼り付けた後、（2）工程を行った後、支持フィルム層を剥離し、次いで（3）工程を行うことができる。

本発明方法は、上記した工程を含むものであれば用途等特に制限なしに適用

することができる。

【0067】

該用途としては、例えば産業分野別には、電気部品関係、照明関係、電気素子関係、半導体関係、印刷関係、印刷回路関係、電子通信関係、電力関係等の電気類；計測関係、光学関係、表示関係、音響関係、制御関係、自動販売関係、信号関係、情報記録関係等の物理類；無機化学類、有機化学関係、高分子化学関係、冶金関係、繊維等の化学・冶金・繊維類；分離・混合関係、金属加工関係、塑性加工関係、印刷関係、容器関係、包装関係等の処理・輸送類；農水産関係、食品関係、発酵関係、家庭用品関係、健康・娯楽関係等の生活用品類；機械工学類などが挙げられる。

上記した電気類としては、例えばブラックマトリックス絶縁被膜形成方法、ビルドアップ法による絶縁被膜形成方法、ソルダーレジスト絶縁被膜形成方法、表示パネルの隔壁形成方法、表示パネルのブラックベルト形成方法、カラーフィルターの着色絶縁被膜形成方法、表示パネル蛍光体、ホログラムパターン、CDマスタリング、コイル等；物理類としては、例えば光ファイバー加工、フロッピディスク、磁気テープ、磁気カード、光学部品、電波吸收体等；化学・冶金・繊維類としては、例えば無機、ガラス、セメント、セラミックの絶縁体等；処理・輸送類としては、例えば印刷物、印刷原版、回折格子、マーキング、バーコード、マスク、フィルター、食刻、デフロスター、セメント加工、石材加工、繊維加工、プラスチック加工、ラベル等；生活用品類としては、例えば担体、化粧品、発酵工業等；機械工学類としては、例えばマイクロマシーン部品等が挙げられる。

【0068】

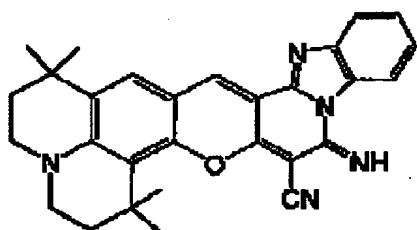
【実施例】 実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、部及び%は重量基準である。

実施例 1

分子量約8,000のブチル化メラミン樹脂（60%キシロール／ブタノール溶液）16.7部に、サイラキュアUVI-6990 1部、シス-3-(p-トルエンスルホニルオキシ)-2-ピナノールを1部、下記化合物

【0069】

【化15】



【0070】

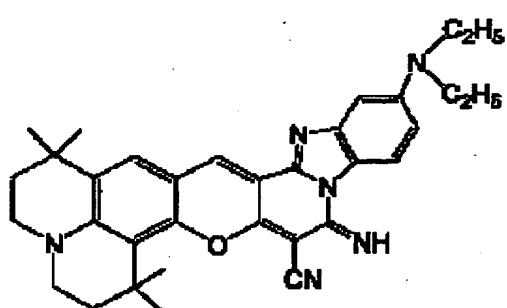
を1部添加混合して、活性エネルギー線照射熱硬化型塗料組成物（I）を得た。この塗料組成物（I）をエポキシプライマーを施したアルミ板の上に、ロールコーティングにより、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布した。この後塗板をメタルハライドランプにより、 300 mJ/cm^2 の紫外線を照射し、その後 110°C で15分間加熱を行った。この塗膜の鉛筆硬度はHであり、加熱のみの塗膜の鉛筆硬度は2Bであり、紫外線照射のみの塗膜の鉛筆硬度は6Bであった。また、この塗膜の耐溶剤性は良好であった。

実施例2

ニカラックMS-25（三和ケミカル社製品、N.V. 70%）のメラミン樹脂100部に、CI-2855（日本曹達社製、商品名、光カチオン重合開始剤）を2部、シス-1-フェニル-2-p-トルエンスルホニルオキシ-1-シクロヘキサノール1部、下記化合物

【0071】

【化16】



【0072】

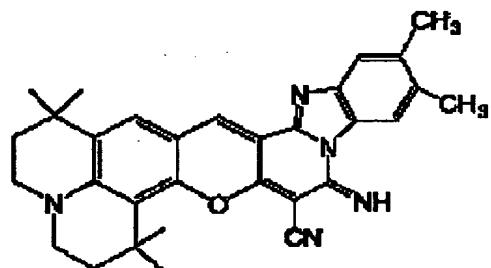
1部、二酸化チタン20部を添加混合分散して、活性エネルギー線照射加熱硬化型塗料組成物(II)を得た。この塗料組成物(II)を表面処理を施した鋼板の上に、 $10\text{ }\mu\text{m}$ となるようにロールコーティングで塗装し、メタルハライドランプにより、 400 mJ/cm^2 の紫外線を照射した。その後、この塗板を $120^\circ\text{C} \times 10$ 分間の加熱を行った。得られた塗膜の鉛筆硬度はFであった。紫外線のみを照射したもの、加熱だけしたものとの塗膜の鉛筆硬度はいずれも6B以下であった。

実施例3

アルキド樹脂(日立化成社製品、フタルキッド235-50、N.V.50%、油長35)140部、メラミン樹脂(N.V.55%、ブチルエーテル化タイプ、分子量5,000)55部、DAICAT-11(ダイセル工業社製、商品名、光カチオン重合開始剤)1部、1,4-ジ-p-トルエンスルホニルオキシシクロヘキサン1部、下記化合物

【0073】

【化17】



【0074】

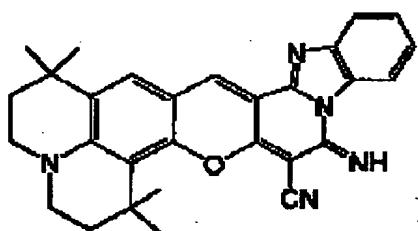
を1部、炭酸カルシウム10部を添加混合分散し、活性エネルギー線照射加熱硬化型塗料組成物(III)を得た。この塗料組成物(III)をプライマー処理した無機系板に、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ となるように粘度調整してスプレー塗装した。この塗板を、高圧水銀ランプにより、 600 mJ/cm^2 の紫外線を照射し、その後、 $110^\circ\text{C} \times 20$ 分間加熱乾燥した。この塗膜の鉛筆硬度はHであった。紫外線のみを照射したもの、加熱だけしたものとの塗膜の鉛筆硬度はいずれも4Bであった。

実施例4

アクリル樹脂ワニス（N. V. 60%、スチレン/n-ブチルメタクリレート/n-ブチルアクリレート/ヒドロキシブチルアクリレートの共重合体。OH価100、分子量8,000）117部、メラミン樹脂ワニス（N. V. 55%、分子量8,000）55部、DAICAT-11（ダイセル工業社製、商品名、光カチオン重合開始剤）1.5部、1,3-ジ-p-トルエンスルホニルオキシシクロヘキサン1.5部、下記化合物

【0075】

【化18】



【0076】

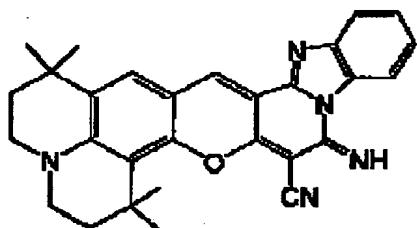
を添加混合し、活性エネルギー線照射加熱硬化型塗料組成物（IV）を得た。この塗料組成物（IV）をガラス板の上に、厚さ $1.5\mu\text{m}$ となるように塗布し、メタルハライドランプで紫外線を 200mJ/cm^2 で照射し、その後、 100°C で15分間加熱して硬化塗膜を得た。この塗膜のゲル分率は92%で、鉛筆硬度はHであった。紫外線のみを照射したもの、加熱だけしたものの塗膜のゲル分率はいずれも0%であった。

実施例5

アクリル樹脂ワニス（N. V. 55%、スチレンメチルメタクリレート/n-ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルアクリレート/アクリル酸の共重合体。OHV85、酸価12、分子量10,000）127部、ニカラックMS-35（三和ケミカル社製、商品名、N. V. 35%）86部、CI-2855（日本曹達社製、商品名、光カチオン重合開始剤）0.5部、1,4-ジ-p-トルエンスルホニルオキシシクロヘキサン1部、下記化合物

【0077】

【化19】



【0078】

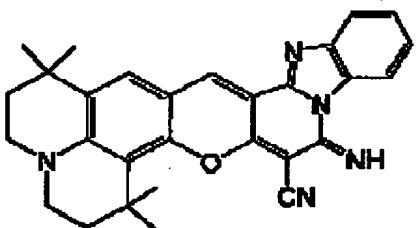
を混合溶解し、活性エネルギー線照射加熱硬化型塗料組成物（V）を得た。この塗料組成物（V）をポリカーボネート板にスプレー塗装（膜厚 $20\mu\text{m}$ ）し、高圧水銀ランプで紫外線を 400mJ/cm^2 で照射し、その後、 $100^\circ\text{C} \times 15$ 分間加熱硬化させた。この塗膜の鉛筆硬度はHであった。紫外線のみを照射したもの、加熱だけしたものの塗膜の鉛筆硬度はそれぞれ3B、Bであった。

実施例6

水溶性アクリル樹脂（AV：15、Mw：20,000、エマルションタイプ、OHV60、N.V. 50%）150部、サイメル303（三井サイテック社製、商品名、水溶液メラミン樹脂）25部、CI-2758（日本曹達社製、商品名、光カチオン重合開始剤）1部、1,4-ジ-p-トルエンスルホニルオキシ-シクロヘキサン0.5部、下記化合物

【0079】

【化20】



【0080】

を添加混合して、活性エネルギー線照射加熱硬化型塗料組成物（VI）を得た。この塗料組成物を表面処理した鋼板の上に、厚さ $20\mu\text{m}$ となるように塗装し、メタルハライドランプで 600mJ/cm^2 紫外線を照射した。その後、熱風乾燥

炉で120℃×15分間加熱硬化を行った。得られた塗膜の仕上がりは良好で、鉛筆硬度は2Hで、耐薬品性も良好であった。紫外線のみを照射したもの、加熱だけしたものの塗膜の鉛筆硬度はそれぞれ4Bと2Bであり、耐薬品性も不良であった。

【0081】

【発明の効果】 本発明は上記した構成を有することから、組成物の貯蔵安定性、感光性に優れた効果を發揮する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ネガ型感光性樹脂組成物、ネガ型感光性ドライフィルム、その組成物を使用して得られる材料及びパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 (A) 光照射により架橋しうる感光基を有する光硬化性樹脂、(B) 光酸発生剤及び(C) 波長500nm以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮合化合物を含むことを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物

【選択図】 なし

特2000-315647

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-315647
受付番号	50001336205
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成12年10月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年10月16日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000001409]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

氏 名 関西ペイント株式会社